

**ФОТОЛИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ  
ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Горбатов В.В., Довнар И.Д., Арбузов А.В., Кугач А.А.*

Проведено исследование фотолитического разложения ЭОП подгруппы кремния под действием УФ-облучения с длиной волны, равной 253,7 нм при температурах 10 – 80°C. В качестве растворителей использовали 2-гептен, циклогексен, 2,3-диметилбутадиен-1,3.

Фотолиз изученных пероксидов описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по пероксиду до глубины его превращения 60-80% в зависимости от природы пероксида и растворителя. Для всех пероксидов и растворителей рассчитаны константы скорости фотолиза и определены квантовые выходы. Установлено, что квантовый выход в диапазоне температур от 10° до 80°С не зависит от температуры и увеличивается с увеличением концентрации пероксида в реакционной смеси.

Полученные при фотолизе ЭОП органические ( $R_3EO$ ) и элементоорганические оксирадикалы  $R_3EO$  в среде непредельных соединений вступают в параллельные реакции присоединения по двойной связи олефина и отрыва водорода от молекулы непредельного соединения. Были определены отношения констант скоростей реакции присоединения оксирадикала по двойной связи олефина ( $K_n$ ) и реакции отрыва водорода от молекулы олефина ( $K_o$ ). Это отношение  $K_n/K_o$  при отсутствии индуцированного разложения ЭОП равно отношению концентраций продуктов данных реакций.

Установлено, что природа заместителей ( $R$ ) у гетероатома ( $E$ ) в оксирадикале  $R_3EO$  не оказывает заметного влияния на отношение  $K_n/K_o$ . Константа скорости реакции присоединения  $R_3EO$ -радикала по двойной связи олефина ( $K_n$ ) сильно зависит от природы гетероэлемента, уменьшаясь до нуля в ряду  $R_3SiO > R_3GeO > R_3SnO > R_3CO$ , в этом же ряду увеличивается способность к реакции отрыва водорода от молекулы растворителя.

Радикальное присоединение к олефинам зависит от природы олефина и от температуры. Энергия активации реакции отрыва водорода радикалом  $R_3SiO$  на 6 кДж/моль больше энергии активации реакции присоединения, поэтому с повышением температуры вероятность реакции присоединения  $R_3EO$  – радикала уменьшается.

Полученные результаты позволяют прогнозировать иницирующую активность кремнийорганических, германийорганических и оловоорганических пероксидов в радикальных реакциях полимеризации и вулканизации.